

PRODUCTION OF LOW ALPHA-OLEFIN POLYMER

Publication number: JP8301922

Publication date: 1996-11-19

Inventor: ARAKI YOSHITAKE; NAKAMURA HIROFUMI;
AOSHIMA NORIYUKI; OKANO TAKESHI; NANBA
YOSHIKAI

Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP

Classification:

- **International:** C08F4/69; C08F4/60; C08F6/06; C08F6/08;
C08F110/00; C08F110/02; C08F4/00; C08F6/00;
C08F110/00; (IPC1-7): C08F4/69; C08F6/08;
C08F110/02

- **European:**

Application number: JP19950110743 19950509

Priority number(s): JP19950110743 19950509

[Report a data error here](#)

Abstract of JP8301922

PURPOSE: To remove the catalyst components from a liquid reaction product formed in the reaction for forming a low α-olefin polymer in the presence of a chromium-base catalyst.

CONSTITUTION: A reaction for forming a low α-olefin polymer is performed in a solvent in the presence of a catalyst comprising either a combination essentially consisting of a chromium compound (a), a nitrogenous compound (b) selected from the group consisting of amines, amides and imides and an alkylaluminum compound (c) or a combination containing these components and a halogen compound (d). The formed liquid reaction product is brought into contact with a solid base insoluble therein to remove the catalyst components from the liquid. In this way, the catalyst can be removed at good efficiency by a simple operation.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-301922

(43)公開日 平成8年(1996)11月19日

(51)Int.Cl. ⁶ C 0 8 F 6/08 110/02	識別記号 M F G M F M	序内整理番号 F I	C 0 8 F 6/08 110/02	技術表示箇所 M F G M F M
---	------------------------	---------------	---------------------------	--------------------------

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全8頁)

(21)出願番号 特願平7-110743
(22)出願日 平成7年(1995)5月9日

(71)出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72)発明者 荒木 良剛
岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学
株式会社水島開発研究所内
(72)発明者 中村 宏文
岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学
株式会社水島開発研究所内
(72)発明者 青島 敬之
神奈川県横浜市青葉区鳴志町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(74)代理人 弁理士 長谷川 曜司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 α -オレフィン低重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 クロム系触媒を用いる α -オレフィン低重合反応の反応生成液から触媒成分を除去する方法を提供する。

【構成】 少くとも、(a)クロム化合物、(b)アミン、アミド及びイミドからなる群から選ばれた含窒素化合物、並びに(c)アルキルアルミニウム化合物から成る組合せ、乃至はこれに(d)ハロゲン含有化合物を組合せた触媒を用いて、溶媒中で α -オレフィンの低重合を行ない、反応生成液をこれに不溶の固体塩基と接触させて液中の触媒成分を除去する。

【効果】 簡単な操作で効率よく触媒が除去できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム系触媒の存在下に溶媒中で α -オレフィンを低重合させて α -オレフィン低重合体を製造する方法において、クロム系触媒として、少くとも、

(a) クロム化合物、(b) アミン、アミド及びイミドからなる群から選ばれる含窒素化合物、並びに(c) アルキルアルミニウム化合物から成るものを使い、かつ触媒成分を含む反応生成液をこれに不溶な固体塩基と接触させて、触媒成分を反応生成液から除去することを特徴とする α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項2】 クロム系触媒が、少くとも、(a) クロム化合物、(b) アミン、アミド及びイミドからなる群から選ばれる含窒素化合物、(c) アルキルアルミニウム化合物、並びに(d) ハロゲン含有化合物から成るものである請求項1に記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項3】 ハロゲン含有化合物が、周期律表のIII A、III B、IVA、IVA、VA、VIB及びVIB族からなる群から選ばれる元素を含むものである請求項2に記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項4】 クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とを組み合わせてから成る触媒系を使用し、クロム系触媒と接触させる請求項1～3のいずれかに記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項5】 α -オレフィンがエチレンであり、 α -オレフィン低重合体が1-ヘキセンを主体とするものである請求項1～4のいずれかに記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項6】 触媒成分を含む反応生成液に、これに不溶な固体塩基を添加し、両者をよく接触させたのち反応生成液から触媒成分を含む固体を分離する請求項1～5のいずれかに記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、 α -オレフィン、特にエチレンを被相で低重合して、 α -オレフィン低重合体、特に1-ヘキセンを製造する方法に関するものである。詳しく述べ本発明は、低重合反応により生成した反応生成液から触媒成分を除去する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 少くとも、クロム化合物と有機アルミニウム化合物とから成るクロム系触媒を用いて、エチレン等の α -オレフィンを低重合することは公知である。例えば特公昭43-18707号には、クロムを含むVIB族の遷移金属化合物とボリ(ヒドロカルビルアルミニウムオキシド)からなる触媒を用いて、エチレンを低重合して1-ヘキセンを製造する方法が記載されている。また、特開平3-128904号には、クロム-ビロリル

結合を有するクロム化合物と金属アルキル化合物又はルイス酸とを反応させて得られた触媒を用いて α -オレフィンを三量化する方法が記載されている。さらに、U.S. P. 5, 376, 612には、クロム化合物、ビロール含有化合物、金属アルキル化合物及びハロゲン含有化合物を溶媒中で混合して得られた触媒を用いて、 α -オレフィンを低重合する方法が記載されている。

10 【0003】 一方、本発明者らの一部は、少くとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用し、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが、予め接触しない態様で α -オレフィンとクロム系触媒とを接触させることにより、 α -オレフィン低重合体を高活性で得ることができる方法を提案した(特願平5-28007号)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 α -オレフィンの低重合により得られる反応生成液は、次いで蒸留により各成分に分離される。しかし反応生成液中の触媒成分は比較的の不安定であり、触媒成分を含む反応生成液をそのまま蒸留すると、触媒成分、とりわけクロム成分が析出して蒸留装置に付着するおそれがある。蒸留に先立ち反応生成液中から触媒成分、とりわけクロム成分を除去しておこうのが望ましい。

20 【0005】 本発明者らは、先に反応生成液を酸またはアルカリ水溶液で処理して、触媒成分を除去する方法を提案した(特願平5-329668号参照)。この方法は優れた方法であるが、水溶液を用いるので反応生成液中に水が混入し、反応生成液を再使用する際に脱水を必要とするという問題がある。また、酸やアルカリを含む溶液が発生するという問題もある。本発明はこれらの問題の無い触媒成分の除去方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、少くとも(a) クロム化合物、(b) アミン、アミド及びイミドからなる群から選ばれる含窒素化合物、並びに(c) アルキルアルミニウム化合物から成るクロム系触媒の存在下に、溶媒中で α -オレフィンを低重合させ、生成した触媒成分を含む反応生成液をこれに不溶な固体塩基と接触させることにより、反応生成液中の触媒成分を除去する方法が提供される。

30 【0007】 以下、本発明について詳細に説明する。本発明で用いるクロム系触媒は、少くとも(a) クロム化合物、(b) アミン、アミド及びイミドからなる群から選ばれる含窒素化合物、並びに(c) アルキルアルミニウム化合物の組合せから成るものである。これに更に(d) ハロゲン含有化合物を組合せると、触媒性能が更に優れたものとなるので好ましい。本発明で使用するクロム化合物は0～6価のクロム化合物であり、一般式

50 【化1】

で表わされる。上記式において、Xは任意の有機もしくは無機の基、陰性原子または配位性分子を示す。nは1～6の整数を示すが2以上であることが好ましい。またnが2以上の場合はXは相互に異なっていてもよい。上記の有機基としては通常炭素数が1～30の各種の基が挙げられる。例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基、シクロペンタジエニル基などの炭化水素基、カルボニル基及びアルコキシ基が挙げられる。また、カルボキシル基、 β -ジケトナート基、 β -ケトカルボキシル基、 β -ケトエステル基又はアミド基などを有する炭化水素基も挙げられる。無機の基としては硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられる。陰性原子としては、酸素、ハロゲンなどが挙げられる。

【0008】好ましいクロム化合物としては、クロムのアルコキシ塩、カルボキシル塩、 β -ジケトナート塩、 β -ケトエステルのアニオンとの塩、または、クロムハロゲン化物が挙げられ、具体的には、クロム(IV)-t-ブリキド、クロム(III)アセチルセトナート、クロム(III)トリフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘペブタジオナート)、 $\text{Cr}(\text{hCOCHCOCH}_2)_3$ （ここでPhはフェニル基を示す。）、クロム(II)アセテート、クロム(III)アセテート、クロム(III)-2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ベンゾエート、クロム(III)ナフチート、 $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOOCH}_3)_3$ 、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム等が挙げられる。

【0009】また、上記のクロム化合物と電子供与体から成る錯体も好適に使用することが出来る。電子供与体としては、空素、酸素、リン又は硫黄を含有する化合物の中から選択される。空素を含有する電子供与体としては、ニトリル、アミン、アミド、二トロ化合物等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ピリジン、ジメチルビリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、二トロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ピロリドン等が挙げられる。

【0010】酸素を含有する電子供与体としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられる。具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメチルシエタノン、ジグライム、トリグライム、アセトニン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。リンを含有する電子供与体としては、ヘキサメチルホスホスルアミ

ド、ヘキサメチルホスホラストリアミド、トリエチルホスファイト、トリブチルホスフィンオキシド、トリエチルホスフィン等が例示される。また、硫黄を含有する電子供与体としては、二硫化炭素、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホン、チオフェン、ジメチルスルフィド等が例示される。

【0011】このような電子供与体とクロム化合物との錯体の例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスフィン錯体、チオエーテル錯体などが挙げられる。具体的には、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{dioxane}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3(\text{CH}_3)_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2(\text{I}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OH})$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{Ph}$ 等が挙げられる。（ここで、THFはテトラヒドロフラン、Phはフェニル基を表す。）

【0012】クロム化合物は、炭化水素溶媒に可溶な形態で用いるのが好ましく、このような可溶性のものとしてはクロムの β -ジケトナート塩、カルボン酸塩、 β -ケトエステルのアニオンとの塩、 β -ケトカルボン酸塩、アミド錯体、カルボニル錯体、カルベン錯体、各種シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体などが挙げられる。クロムの各種カルボニル錯体、カルベン錯体、シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体としては、具体的には、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CO})_4$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OCH}_3)$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 CpCrCl_2 （ここでCpはシクロペンタジエニル基を示す。）、 $(\text{Cp}^*\text{CrCl}_2\text{CH}_2)_2$ （ここでCp*はベンタメチルシクロペンタジエニル基を示す。）、 $(\text{CH}_3)_2\text{CrCl}_2$ 等が例示される。

【0013】クロム化合物は、無機酸化物などの担体に担持して使用することも出来るが、通常は担体に担持せずに、他の触媒成分と組み合わせて使用する。すなわち、本発明においては、触媒を構成するクロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とは後述する特定の触媒様式で使用するのが好ましいが、斯かる態様によれば、クロム化合物の担体への担持を行わなくとも高い触媒活性が得られる。本発明で使用するアミンは、1級または2級のアミン、またはこれらの混合物である。1級アミン

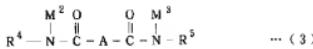
5

としては、エチルアミン、イソプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチルアミン等が例示され、2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ビス(トリメチルシリル)アミン、モルホリン、イミダゾール、インドリン、インドール、ピロール、2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジエチルピロール、2, 3, 4-トリメチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-アセチルピロール、3, 3', 4, 4' -テトラメチルジビロロメタン、ビラゾール、ビロジン等が例示される。

【0014】本発明で使用するアミドとしては、金属アミド及び酸アミドが挙げられる。金属アミドとしては1級または2級のアミンから誘導される金属アミド、またはこれらの混合物が挙げられ、例えば、上記の1級または2級のアミンとIA族、IIA族、III A族およびIVB族から選択される金属との反応により得られるアミドが挙げられる。斯かる金属アミドとしては、具体的には、リチウムアミド、ナトリウムジチルアミド、カリウムジエチルアミド、リチウムジソプロピルアミド、カリウムベンジルアミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムインドリド、ナトリウムビロリド、リチウムビロリド、カリウムビロリド、カリウムビロジド、アルミニウムジエチルビロリド、エチルアルミニウムジビロリド、アルミニウムトリビロリド、リチウム(2, 5-ジメチルビロリド)等が挙げられる。

【0015】本発明においては、上記のアミン、金属アミドのうち2級のアミン、もしくは2級のアミンから誘導される金属アミド又はこれらの混合物が好適に使用される。特に、ビロールもしくは2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、2-3, 4-トリメチルピロール、3, 3', 4, 4' -テトラメチルジビロロメタン等のビロール誘導体、又はこれらから誘導される金属アミド、例えばアルミニウムビロリド、エチルアルミニウムジビロリド、アルミニウムトリビロリド、ナトリウムビロリド、リチウムビロリド、カリウムビロリド、アルミニウム(2, 5-ジメチルビロリド)、エチルアルミニウムビス(2, 5-ジメチルビロリド)、アルミニウムトリス(2, 5-ジメチルビロリド)、ナトリウム(2, 5-ジメチルビロリド)、リチウム(2, 5-ジメチルビロリド)等が好適である。なかでも、ビロール環に炭化水素基を有するビロール誘導体が特に好ましい。

【0016】本発明で使用する前記以外の酸アミド又はイミドとしては、下記一般式(2)～(4)で表される化合物が挙げられる。



【0017】一般式(2)中、M¹は、水素原子または周期律表(本明細書では、周期律表はCAS vers ionに基づいている。従ってIII A族はIUPACの3 B族である。)のIA、IIA、IB、III A族から選ばれる金属元素であり、R¹は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、アルケニル基、アラカル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、R²は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、アルケニル基、アラカル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基、または、アシリ基COR³(R³の定義はR¹と同じであり、R¹と異なっていてもよい)を表し、R¹とR²は環を形成してもよい。

【0018】一般式(3)中、M²及びM³は、水素原子または周期律表のIA、IIA、IB、III A族から選ばれる金属元素であり、R⁴及びR⁵は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、アルケニル基、アラカル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、R¹とR²は環を形成していてもよく、Aは不飽和結合を含んでいてもよいアルキレン基を表す。

【0019】一般式(2)又は一般式(3)で表される酸アミド類としては、例えば、アセトアミド、N-メチルペキサンアミド、スクシニアミド、マレアミド、N-メチルペニズアミド、イミダゾール-2-カルボンアミド、ジ-2-テノイルアミン、β-ラクタム、δ-ラクタム、ε-カプロラクタム、および、これらと周期律表のIA、IIA、IBまたはIII A族の金属との塩が挙げられる。イミド類としては、例えば、1, 2-シクロヘキサンジカルボンイミド、スクシニイミド、フタルイミド、マレイミド、2, 4, 6-ビペリジントリオン、ペルヒドロアゼン-2, 10-オニオン、および、これらと周期律表のIA、IIA、IBまたはIII A族の金属との塩が挙げられる。

【0020】一般式(4)中、M¹は、水素原子または周期律表のIA、IIA、IB、およびIII A族から選ばれる金属元素であり、R⁶は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、アルケニル基、アラカル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を

含んでいてもよいアリール基を表し、 R^2 は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、 SO_2R^1 基 (R^1 の定義は R^2 と同じであり、 R^2 と異なつていてもよい) を表し、 R^4 と R^7 は環を形成していてもよい。

【0021】一般式(4)で示されるスルホンアミド類およびスルホンイミド類としては、例えば、ベンゼンスルホンアミド、N-メチルメタヌルホンアミド、N-

メチルトリフルオロメタヌルホンアミド、および、 $\text{C}_6H_5SO_2NH_2$

$R^1 = A_1 (OR^2)$ 、 H_5X_6

【0023】一般式(5)中、 R^1 及び R^2 は、炭素数が通常1～15、好ましくは1～8の炭化水素基であつて互いに同一であつても異なつていてもよく、 X はハログン原子を表し、 m は $0 \leq m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n \leq 3$ 、 p は $0 \leq p \leq 3$ 、 q は $0 \leq q \leq 3$ のそれぞれの数であつて、しかも、 $m+n+p+q=3$ である数を表す。上記のアルキルアルミニウム化合物としては、例えば、下記一般式(6)で示されるトリアルキルアルミニウム化合物

$R^1 = A_1 (OR^2)$ 、 H_5X_6 ... (5)

$R^1 = A_1 X_6$... (6)

(m は1、 $5 \leq m < 3$)

$R^1 = A_1 (OR^2)$ 、 H_5X_6 ... (7)

(m は $0 < m \leq 3$ 、好ましくは1、 $5 \leq m < 3$)

$R^1 = A_1 H_5X_6$... (8)

(m は $0 < m \leq 3$ 、好ましくは1、 $5 \leq m < 3$)

$R^1 = A_1 H_5X_6$... (9)

【0025】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチアルミニウムモノクロリド、ジエチアルミニウムエトキシド、ジエチアルミニウムヒドリド等が挙げられる。これらの中、ポリマーの副生が少ないと言う点でトリアルキルアルミニウムが特に好ましい。アルキルアルミニウム化合物は、2種以上の化合物であつてもよい。本発明で使用するハログン含有化合物としては、周期律表のIIIA、IIIB、IVA、IVB、VA、VB及びVIB族からなる群から選ばれる元素を含むハログン含有化合物が好適に使用される。そして、ハログンとしては、塩素または臭素が好ましい。

【0026】上記のハログン含有化合物の具体例としては、塩化スカンジウム、塩化イットリウム、塩化ランタン、四塩化チタン、四塩化ジルコニウム、四塩化ハフニウム、三塩化ホウ素、塩化アルミニウム、ジエチアルミニウムクロリド、アルキルアルミニウムセスキクロリド、塩化ガリウム、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、ヘキサクロロベンゼン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロベンタ

*れらと周期律表のIA、IIA、IVAまたはVIA族の金属との塩が挙げられる。これらのアミド又はイミド化合物の中では、一般式(2)で表される化合物が好ましく、特に、一般式(2)中の R^2 がアシル基 COR^1 を表し、 R^1 と R^2 が環を形成しているイミド化合物が好ましい。本発明において使用されるアルキルアルミニウム化合物としては、下記一般式(5)で示されるアルキルアルミニウム化合物が好適に使用される。

【0022】

10 【化3】

メチルトリフルオロメタヌルホンアミド、および、 $\text{C}_6H_5SO_2NH_2$

※物、一般式(7)で示されるハログン化アルキルアルミニウム化合物、一般式(8)で示されるアルコキシリアルキルアルミニウム化合物、一般式(9)で示される水素化アルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。なお、各式中の R^1 、 X および R^2 の定義は上記一般式(5)の場合と同じである。

【0024】

【化4】

$R^1 = A_1 (OR^2)$ 、 H_5X_6 ... (6)

$R^1 = A_1 X_6$... (7)

$R^1 = A_1 H_5X_6$... (8)

$R^1 = A_1 H_5X_6$... (9)

ロプロパン、1, 1, 2, 2-テトラクロロプロパン、1, 1, 1-トリクロロブタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロブタン、1, 1, 1-トリクロロベンタ

ン、1, 1, 2, 2-テトラクロロベンタ

ン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサクロロシクロヘキサン、1, 3, 5-トリクロロベンゼン、トリチル

クロリド、四塩化ケイ素、トリメチルクロロシラン、四

塩化ゲルマニウム、四塩化スズ、トリブチルスズクロリ

ド、三塩化リン、三塩化アンチモン、トリチルヘキサ

クロロアンチモネート、五塩化アンチモン、三塩化ビスマス、三塩化ホウ素、三塩化アルミニウム、四塩化炭素、

ブロモホルム、ブロモベンゼン、ヨードメタン、四塩化

ケイ素、ヘキサフルオロベンゼン、フッ化アルミニウム等が挙げられる。

【0027】上記のハログン含有化合物の中、ハログン

原子の数が多いものが好ましく、また、反応溶媒に可溶

の化合物が好ましい。特に好ましくはハログン含有合

物の例としては、四塩化炭素、クロロホルム、1, 1,

1-トリクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロ

エタン、ベンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、

1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサクロロシクロヘキサ

ン、四塩化チタン、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズ等

等が挙げられる。なお、ハログン含有化合物は、2種以上

の混合物として使用することも出来る。

【0028】本発明においては、上記の各触媒成分からなる触媒系を使用し、反応溶媒中で α -オレフィンの低重合を行う。そして、クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とが予め接触しない態様で α -オレフィンとクロム系触媒とを接触させるのが好ましい。これにより、選択的に三量化反応を行わせ、原料エチレンから1-ヘキセンを高収率で得ることが出来る。

【0029】このような接觸態様の具体例としては、(1)触媒成分(a)及び(c)を含む溶液中に α -オレフィン及び触媒成分(a)を導入する方法、(2)触媒成分(a)および(b)を含む溶液中に α -オレフィン及び触媒成分(c)を導入する方法、(3)触媒成分(a)を含む溶液中に α -オレフィン、触媒成分(b)及び(c)を導入する方法、(4)触媒成分(c)を含む溶液中に α -オレフィン、触媒成分(a)および(b)を導入する方法、(5)触媒成分(a)～(c)および α -オレフィンをそれぞれ同時に独立に反応器に導入する方法などによって行うことが出来る。そして、上記の各溶液は、通常、反応溶媒を使用して調製される。

【0030】また、ハロゲン含有化合物を使用する場合の上記の接觸態様としては、具体的には、(1)触媒成分(b)～(d)を含む溶液中に α -オレフィン及び触媒成分(a)を導入する方法、(2)触媒成分(a)、(b)及び(d)を含む溶液中に α -オレフィン及び触媒成分(c)を導入する方法、(3)触媒成分(a)及び(d)を含む溶液中に α -オレフィン、触媒成分(b)及び(c)を導入する方法、(4)触媒成分(c)及び(d)を含む溶液中に α -オレフィン、触媒成分(a)及び(b)を導入する方法、(5)触媒成分(a)及び(b)を含む溶液中に α -オレフィン、触媒成分(c)及び(d)を導入する方法、(6)触媒成分(b)及び(c)を含む溶液中に α -オレフィン、触媒成分(a)及び(d)を導入する方法、(7)触媒成分(c)を含む溶液中に α -オレフィン、触媒成分(a)、(b)及び(d)を導入する方法、(8)触媒成分(a)を含む溶液中に α -オレフィン、触媒成分(b)～(d)を導入する方法、(9) α -オレフィン及び各触媒成分(a)～(d)をそれぞれ同時に独立に反応系に導入する方法などによって行うことが出来る。そして、上記の各溶液は、通常、反応溶媒を使用して調製される。これらのうちでも、クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とを予め接觸しない態様に維持し、且つ、クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とを低重合反応時に α -オレフィンに同時に接觸させる方法を採用することが好ましい。

【0031】なお、本発明において、「クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接觸しない態様」

とは、反応の開始時のみならず、その後の追加的な α -オレフィン及び触媒成分の反応器への供給においても斯かる態様が維持されることを意味する。しかし、これは、触媒成分からの触媒系の形成の際に要求される好ましい態様であり、触媒系が形成され後は無関係である。従って、上記の態様による触媒系の形成を経た後に反応系から回収された触媒系を反応系に循環させることは、上記の好ましい態様に反することではない。クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接觸する態様でクロム系触媒を使用した場合に α -オレフィンの低重合反応の活性が低くなる理由は、未だ明らかではないが、次の様に推定される。

【0032】すなわち、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とを接觸させた場合、クロム化合物に配位している配位子とアルキルアルミニウム化合物中のアルキル基との間で配位子交換反応が進行すると考えられる。そして、斯かる反応によって生成するアルキル-クロム化合物は、通常の方法で得られるアルキル-クロム化合物と異なり、それ自身不安定である。そのため、アルキル-クロム化合物の分解還元反応が優先して進行し、その結果、 α -オレフィンの低重合反応に不適当な脱メタル化が惹起され、 α -オレフィンの低重合反応の活性が低下すると推定される。

【0033】本発明において、原料 α -オレフィンとしては、炭素数が2～30の置換または非置換の α -オレフィンが使用される。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペニン等が挙げられる。特に、原料 α -オレフィンとしてエチレンが好適であり、本発明によれば、エチレンからその三量体である1-ヘキセンを高収率かつ高選択率で得ることが出来る。

【0034】本発明において、反応溶媒としては、ブタン、ベンタン、3-メチルベンタン、ヘキサン、ヘブタン、2-メチルヘキサン、オクタン、2, 2, 4-トリメチルベンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリム等の炭素数3～20の鋼状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシン、エチルベンゼン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素などが使用される。これらは、単独で使用する他、混合溶媒として使用することも出来る。

【0035】また、反応溶媒として、反応原料の α -オレフィンそれ自身または主原料以外の α -オレフィンを使用することも出来、例えば、炭素数が4～30の α -オレフィンが使用されるが、常温で液状の α -オレフィンが特に好ましい。反応溶媒として特に好ましいのは、炭素数が4～10の鎖状飽和炭化水素または脂環式飽和炭化水素である。これらの溶媒を使用することにより、ポリマーの副生を抑制することが出来、更に、脂環式炭化水素を使用した場合は、高い触媒活性が得られると言

う利点がある。

【0036】本発明において、クロム化合物の使用量は、反応溶媒1リットル当たり、通常 $1.0 \times 10^{-7} \sim 0.5 \text{ mol}$ である。好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \sim 0.2 \text{ mol}$ 、特に $1.0 \times 10^{-6} \sim 0.05 \text{ mol}$ の範囲である。一方、アルキルアルミニウム化合物の使用量は、クロム化合物 1 mol 当たり、通常 50 mmol 以上であるが、触媒活性および三量体の選択率の観点から、 0.1 mol 以上とするのがよい。そして、上限は、通常 $1.0 \times 10^4 \text{ mol}$ である。また、アミン、アミド又はイミドの使用量及びハロゲン含有化合物の使用量は、クロム化合物 1 mol 当たり、通常 0.001 mol 以上である。好ましくは $0.005 \sim 1.000 \text{ mol}$ 、特に $0.01 \sim 1.00 \text{ mol}$ の範囲である。

【0037】本発明においては、(a)クロム化合物、(b)アミン、アミド及びイミドからなる群から選ばれる含窒素化合物及び(c)アルキルアルミニウム化合物、更には収率、選択率向上のために使用する(d)のハロゲン含有化合物のモル比は、 $1:0.1:1 \sim 10:1 \sim 100:0.1 \sim 20$ が好ましく、 $1:1 \sim 5:5 \sim 50:1 \sim 10$ が特に好ましい。斯かる特定条件の採用により、例えばエチレン低重合体として、ヘキセンを90%以上の収率(全生成量に対する割合)で製造することができる。しかも、ヘキセン中の1-ヘキセンの含有量を99%以上に高めることができる。

【0038】本発明の低重合反応は、通常 $0 \sim 25.0^\circ\text{C}$ で行なわれる。好適な反応温度は $0 \sim 15.0^\circ\text{C}$ 、特に $2 \sim 10.0^\circ\text{C}$ である。一方、反応圧力は、常圧ないし $250 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の範囲から選択し得るが、通常は、 $1.00 \text{ kg}/\text{cm}^2$ までの圧力で十分である。そして、反応時間は、通常1分から20時間、好ましくは $0.5 \sim 6$ 時間の範囲である。反応形式は、回分式、半回分式または連続式のいずれであってよい。また、反応系に水素を共存させるならば、副生するポリマーの形状を粉末状にすることができるため、装置へのポリマーの付着を防ぐことができる。共存させる水素の量は、水素分圧として、通常 $0.1 \sim 100 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 、好ましくは $1.0 \sim 80 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の範囲である。

【0039】本発明においては、このようにして得た反応生成液をこれに不溶な固体塩基と接触させ、溶解している触媒成分を除去する。固体塩基としては特に制限はなく、公知の種々のものが使用できる。例えば、 CaO 、 MgO 、 BeO 、 ZnO 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 K_2CO_3 、 KHC_2O_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 BaCO_3 、 SrCO_3 、 KNaCO_3 、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 KCN 、シリカゲルに水酸化ナトリウムを付着させたもの、アルミニナに水酸化カリウムを付着させたもの等が挙げられる。中でも、 CaO 、 MgO 、 ZnO 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 K_2CO_3 、 KHC_2O_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 BaCO_3 、シリカゲルに

水酸化ナトリウムを付着させたもの、アルミニナに水酸化カリウムを付着させたものが経済性の点から好ましい。

【0040】反応生成液と固体塩基との接触は、反応生成液に固体塩基の粉末を添加し、空素等の不活性ガス雰囲気下、 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $10 \sim 80^\circ\text{C}$ で、 $0.1 \sim 1.2$ 分、好ましくは $5 \sim 60$ 分程度攪拌することにより行なうがよい。これにより触媒成分を含む固体が生成するので、濾過、遠心分離など常法の固液分離手段により除去する。反応生成液には副生ポリマーが存在しているが、固液分離はこの副生ポリマーの除去を兼ねて行なうようにしてよい。また別法として反応生成液に不溶な固体塩基を充填した充填塔に反応生成液を通過させ、固体塩基上に触媒成分を捕集するようにしてよい。

【0041】回収された α -オレフィン低重合体は、必要に応じて精製される。精製には、通常、蒸留精製が採用され、目的とする成分を高純度で回収することができる。本発明においては、特に、エチレンから高純度の1-ヘキセンを工業的有利に製造することができる。

【0042】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。

実施例1

15°C の乾燥器で乾燥した2Lオートクレーブを熱時に組み立てた後、真空蒸留置換した。このオートクレーブには破裂板を備えた触媒フィード管を取り付けておいた。 n -ヘプタン(4.86mL)、2,5-ジメチルビロール(0.30mmol)の n -ヘプタン溶液、トリエチルアルミニウム(1.52mmol)の n -ヘプタン溶液、1,1,2,2-テトラクロロエタン(0.50mmol)の n -ヘプタン溶液をオートクレーブに仕込み、一方、触媒フィード管にCr(II)-1-エチルヘキサノエート(0.10mmol)の n -ヘプタン溶液を仕込んだ。 n -ヘプタンの全体量は500mLであった。

【0043】先ず、オートクレーブを 80°C に加熱し、次いで 80°C でエチレンを触媒フィード管に導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、クロム化合物がオートクレーブ内に導入されてエチレンの低重合反応が開始された。全圧が $3.5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ となるようにエチレンを導入した。全圧 $3.5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 、温度 80°C で30分間反応させた。次いで反応器を冷却し、オートクレーブを解放して脱ガスを行った。ガスクロマトグラフにより生成 α -オレフィン低重合体の組成分析をした結果、触媒活性($g - \alpha$ -オレフィン/ $g - \text{Cr} \cdot h \cdot r$)は1.27、75.6、全生成物中のC6体の含有量は9.0、5(wt%)、C6体中の1-ヘキセンの含有量は9.8、0(wt%)であった。

【0044】反応液(960mL)の一部(100mL)

1) を空素下で採取し、これに Na_2CO_3 の粉末 3 g を添加して、空素雰囲気下、室温で 0.5 時間攪拌した。静置して固体を沈降させ、上澄み液を空素下で採取し、10% 水酸化ナトリウム水溶液で抽出した。抽出液及び抽残の上澄み液を高周波プラズマ発光分光装置「ICAP-88」(日本ジャーレルアッシュ製)で測定したところ、いずれの液中にも Cr 及び Al は全く検出されなかった。また、 Na_2CO_3 の代わりに K_2CO_3 、 CaO 又は ZnO の粉末をそれぞれ 3 g 添加したこと以外は上記と全く同様にして反応生成液の処理を行

なった場合も、処理後の反応生成液中に Cr 及び Al は検出されなかった。

【0045】

【発明の効果】本発明によれば、少なくとも (a) クロム化合物、(b) アミン、アミド及びイミドからなる群から選ばれる含窒素化合物並びに (c) アルキルアルミニウム化合物の組み合わせ、更にはこれに (d) ハロゲン含有化合物を組み合わせて成るクロム系触媒を使用する α -オレフィンの低重合方法において、反応生成液中に含有される触媒成分を容易に除去することができる。

フロントページの続き

(72)発明者　岡野　丈志
岡山県倉敷市漸通三丁目10番地 三菱化学
株式会社水島開発研究所内

(72)発明者　難波　美明
岡山県倉敷市漸通三丁目10番地 三菱化学
株式会社水島開発研究所内